

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T



Hakija
Applicant

Valtion teknillinen tutkimuskeskus
Espoo

Patentihakemus nro
Patent application no

20031607

Tekemispäivä
Filing date

06.11.2003

Kansainvälinen luokka
International class

C08J

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi ja muovikalvo"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Markkula Tehikoski

Markkula Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi ja muovikalvo

Keksinnön tausta

Keksinnön kohteena on menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi, jossa menetelmässä valmistetaan raaka-aineseoksesta, joka käsittää polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja lisääinetta, venytettävässä oleva aihio, venytetään aihioita niin että muodostuu kalvo, joka käsittää suljettuja huokosia.

Edelleen keksinnön kohteena on huokoinen muovikalvo, joka on valmistettu polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja tähän sekoitettua lisääinetta käsittävästä raaka-aineseoksesta, ja jonka muovikalvon rakenteeseen on järjestetty lukuisia huokosia.

Huokoisilla muovikalvoilla on tunnetusti lukuisia käyttösovelluksia pakkausmateriaalina, tiivisteinä, lämpöeristeenä, kosteuseristeenä, ääntä vaimentavana materiaalina, painotuotteiden perusmateriaalina ja niin edelleen. Huokoisia muovikalvoja käytetään myös siitä syystä, että se säästää muovimateriaalia umpirakenteiseen kalvoon verrattuna. Lisäksi huokoinen muovikalvon pinta voidaan valmistaa tuntumaltaan pehmeäksi ja miellyttäväksi, joka on merkittävä etu useissa sovellutuksissa.

Eräs uusimmista huokoisen muovikalvon sovellutuksista on sähkömekaaninen kalvo, jollainen on esimerkiksi EMFi -kalvona (Electro Mechanical Film) tunnettu tuote. Sähkömekaanisessa kalvossa dynaaminen mekaaninen tai akustinen energia tuottaa sähkövarauksen tai sen muutoksen, tai päinvastoin eli sähköinen energia konvergoituu liikkeeksi, väärähtelyksi tai ääneksi. Tällainen kalvo on esitetty muun muassa US-patentissa 4 654 546.

EMFi -kalvo on ohut, tyypillisesti 30 - 100 µm paksu, suljettuja onteloita sisältävä polypropeenikalvo, joka toimii elektreettinä. Elektreetillä tarkoiteitaan kappaletta, tässä kalvoa, jonka sähkövaraus on pysyvä ja joka muodostaa pintansa ulkopuolelle sähkökentän, mikäli kappaleen pinta on sähköä johdamaton. Nykyisin kalvon huokosrakenne valmistetaan venyttämällä kaksiakselisesti tätä tarkoitusta varten valmistetusta polypropeenimuovia olevasta aihiosista. Aihio käsittää kalvon matriisiosan muodostavan polypropeenin (PP), johon on sekoitettu kalsium-karbonaattipartikkeleita tai muuta vastaavaa mineraalitäteainetta. Mineraalitäteaineen partikelit ydintävät matriisimuoviin murtumiskohdia tai epäjatkuvuuskohtia, joista orientoinnin yhteydessä aiheutuu lukuisia suljettuja huokosia tai onkalointia matriisiosaan. Venyttämisen jälkeen

huokoinen kalvo varataan sähköisesti esimerkiksi tasavirta-koronakäsittelyllä, minkä jälkeen kalvon ainakin toinen pinta metalloidaan.

- Sähkömekaanista kalvoa on ainakin esitetty sovellettavaksi muun muassa mikrofoneissa ja kaiuttimissa, ultraääniliimasimissa, vedenalaississa 5 kuuntelulaitteissa, elektreettisissä ilmansuodattimissa, näppäimistöissä ja käytötökytkimissä, liikutunnistimissa, dynaamisissa äänenvaimen-nussovellutuksissa, itsekiinnityvissä julisteissa tai muissa vastaavissa, paine-, voima- ja kiihtyvyysantureissa, tuuli- ja sadetunnistimissa, sijainnin tunnistavissa lattiapinnoissa ja muissa vastaavissa.

- 10 Tunnettujen kaksiakselisesti venytettyjen huokoisten kalvojen valmistamiseen liittyy se ongelma, että halutunlaisen hienorakenteisen huokosrakenteen valmistaminen on erittäin vaikeaa termisesti stabiileimmilla muoveilla.

- 15 Edelleen ongelmana on, että kalvojen valmistusmateriaalina voidaan käyttää vain harvaa muovimateriaalia. Valtaosin käytetään poly-propeenia (PP).

Vielä tunnettuja huokoisia sähkömekaanisia kalvoja koskee se ongelma, että niiden sähkömekaaninen vakio (d_{33}) alenee huomattavasti ja pysyvästi lämpötilan noustessa riittävän pitkäksi ajaksi, mikä rajoittaa kalvon käyttölämpötilan sovelluksesta riippuen 50 - 60 °C:een.

20 Keksinnön lyhyt selostus

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan uudenlainen ja parannettu menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi ja huokoinen muovikalvo, joissa välitetään edellä mainittuja ongelmia.

- 25 Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että lisääaine käsittää POS(S) -kemikaalia.

Edelleen on keksinnön mukaiselle muovikalvolle tunnusomaista se, että lisääaine käsittää POS(S) -kemikaalia.

- Keksinnön etuna on, että orientoitaessa POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) tai POS (Polyhedral Oligomeric Silicate) -kemikaalia 30 sisältävä materiaaliaihio saadaan kalvoon erittäin hienorakenteinen huokosrakenne, mikä muun muassa parantaa kalvon sähkömekaanista vastetta ja herkkyyttä sähkömekaanisissa sovellutuksissa. Huomautettakoon tässä yhteydessä, että POSS ja POS -kemikaaleista käytetään tässä hakemuksessa lyhennettä POS(S). Edelleen etuna on, että valitsemalla POS(S) matriisipolymeerin 35 rakenteeseen sopivasti voidaan huokoisia - erityisesti huokoisia sähkömekaanisia kalvoja ja/tai elektreettikalvoja - valmistaa PP:n lisäksi useista muistakin

polymeereistä. Vielä etuna on, että POS(S) -kemikaaleja sisältävän kalvon sähkömechaninen vakio (d_{33}) on termisesti stabiilimpi, eli se alenee lämpötilan noustessa olennaisesti hitaammin kuin tunnetuissa kalvoissa, joten sähkömechanisia POS(S) -kemikaaleja sisältäviä kalvoja voidaan hyödyntää korkeammissa käyttölämpötiloissa kuin vastaavilaisia tunnettuja kalvoja.

Kuvioiden lyhyt selostus

- Keksintöä selitetään tarkemmin oheissä piirustuksissa, joissa kuvio 1 esittää erästä keksinnön mukaisen muovikalvon poikkileikkauden osan SEM -kuvaaa,
- 10 kuvio 2 esittää kaavamaisesti kuviossa 1 esitetyn muovikalvon sähkömechanista vakiota vanhennusajan funktiona, ja
- kuvio 3 esittää kaavamaisesti keksinnön erään toisen ja kolmannen sovellutusmuodon mukaisten muovikalvojen sähkömechanisia vakoita vanhennusajan funktiona, ja
- 15 kuvio 4 esittää keksinnön erään neljännen sovellutusmuodon mukaisen muovikalvon poikkileikkauden osan SEM -kuvaaa.

Keksinnön yksityiskohtainen selostus

- Kuviossa 1 on esitetty eräs keksinnön mukaisen muovikalvon poikkileikkauden osan SEM (Scanning Electron Microscope) -kuva. Kuvan suurennessa on 750-kertainen. Kalvon paksuus on noin 100 μm . Kalvon poikkileikkauden täyttävät lukuisat linssimäiset suljetut huokoset, jotka ovat asettuneet kalvon pintojen suuntaiseksi.

Kalvo on valmistettu polymeeriä käsittävästä perusmateriaalista, johon on lisätty POS(S) -kemikaalia.

- 25 POS(S) -kemikaalit

POS(S), jolla siis tässä yhteydessä tarkoitetaan sekä POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) että POS (Polyhedral Oligomeric Silicate) -kemikaaleja, on joukko nanorakenteita, joiden empiirinen kaava on

- 30 $\text{RSiO}_{1.5}$

missä R on orgaaninen substituentti, kuten vety-, siloksi- (siloxy) tai syklinen tai lineaarinen alifaattinen tai aromaattinen ryhmä, joka voi lisäksi sisältää reaktiivisia funktonaalisia ryhmiä, esimerkiksi alkoholi-, esteri-, amiini-,

keto-, olefini-, eetteri- tai halidiryhmä. POS(S):n perusrakenne käsittää monitahkoisen Si-O -rungon, johon R-ryhmät kiinnittyvät. Tunnetaan homoleptisiä POS(S) -kemikaaleja, jotka sisältävät vain yhdenlaisia R-ryhmiä, sekä heteroleptisiä POS(S) -kemikaaleja, jotka sisältävät keskenään erilaisia R-ryhmiä.

- 5 POS(S) ovat huoneenlämpötilassa joko kiinteitä tai nestemäisiä. Se-koitettaessa perusmateriaaliin kiinteä POS(S) sulaa tai pysyy kiinteässä olo-
muodossa riippuen sekoitusprosessin parametreistä. Keksinnössä voidaan soveltaa esimerkiksi seuraavia POS(S) -kemikaaleja: dodeka-fenyli-POSS
 10 $C_{17}H_{60}O_{18}Si_{12}$, iso-oktyyli-POSS $[Me_3CCH_2CH(Me)CH_2]_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai
 12, okta-sykloheksyyli-POSS $C_{48}H_{88}O_{12}Si_8$, oktasyklopentyyli-POSS
 $C_{40}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-isobutyyli-POSS $C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-metyyli-POSS
 $C_8H_{24}O_{12}Si_8$, okta-fenyyli-POSS $C_{48}H_{40}O_{12}Si_8$, okta-TMA-POSS
 $C_{32}H_{96}O_{20}Si_8 \sim 60 H_2O$, dodeka-trifluoropropyyli-POSS $C_{36}H_{48}F_{36}O_{18}Si_{12}$, okta-
 15 trimetylisiloksi-POSS $C_{24}H_{72}O_{20}Si_{16}$, fenetyyli-POSS $(PhCH_2CH_2)_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12, fenetyyli-isobutyyli-POSS $C_{36}H_{72}O_{12}Si_8$. Huomautettakoon, että tässä esitetyt kemikaalit ovat ainoastaan eräitä esimerkkejä mahdollisista POSS -kemikaaleista. Muitakin POSS -kemikaaleja voidaan toki hyödyntää keksinnön eri sovellutusmuodoissa.

POSS -yhdisteitä on esitelty muun muassa WO-julkaisussa
 20 01/072885, jonka etuoikeushakemus on US-60/192,083.

Perusmateriaalit

Perusmateriaali voi olla polypropeenia (PP) tai muuta termoplastista polymeeriä, kopolymeeriä tai polymeeriseosta, jota voidaan venyttää ainakin yksiakselisesti. Esimerkinä mainittakoon sykliset olefinikopolymeerit (COC), sykliset olefinipolymeerit (COP), polymetyylipenteeni (PMP), kuten TPX®, polyeteenitereftalaatti (PET), polybuteenitereftalaatti (PBT), polyyleeninaftalaatti (PEN), polyyleeninaftalaatin ja polyeetteri-imidin seos PEN/PEI.

Sähkömekaanisen huokaisen kalvon ja/tai huokaisen elektreettikalvon perusmateriaaliksi sopii yleisesti ottaen mikä tahansa muovi, jota voidaan venyttää ainakin yksiakselisesti ja edullisesti vähintään kolminkertaiseen pituuteen. Tällöin huokaisen rakenteesta saadaan riittävä litteä. Venytyksen yhteydessä voi tapahtua muovimolekyylien orientaatiota. Tällöin huokaisen rakenteesta saadaan riittävä litteä. Lisäksi muovin on oltava sähköisesti eriste ja eikä se saa olennaisesti imeä kosteutta itseensä. Muovin läpilyöntiluuden tulee olla riittävä suuri niin, että huokosissa tapahtuu osittaispurkuksia tasa-

virtavarauksen yhteydessä. Vielä huomoiden kalvon loppukäyttö tulee muovin olla riittävän lämpöstabiili.

Perusmateriaali voi luonnollisesti sisältää polymeerin lisäksi alan ammattimiehen hyvin tuntemia lisä- ja apuaineita sekä täyteaineita.

5

Esimerkki 1

Kuviossa 1 esitetyt kalvo on valmistettu seuraavasti:

Valmistettiin esiseos sekoittamalla perusmateriaalia Borclean HB300BF ja POS(S) -lisääinetta Hybrid Plastics MS0830 niin, että lisääineen määrä oli 20 painoprosenttia perusmateriaalin painosta. Hybrid Plastics MS0830 on oktametyyli-POSS ja sen kemiallinen kaava on $C_8H_{24}O_{12}Si_8$. Sekoitus tehtiin Brabender Plasticorder -laitteen sekoitinosalla. Sekoittimen asetuslämpötila oli $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja kierrosnopeus lisääineen annostelun aikana 70 min^{-1} , ja annostelun jälkeen 100 min^{-1} . Sekoitusaika oli 15 min. Sekoituksen aikana PP suli, mutta POS(S) pysyi kiinteässä olomuodossa.

Sekoituksena tuloksena saatu seos kompaundoitiin ajamalla se kaksi kertaa peräkkäin ekstruuderin - Berstorff ZE 25 x 48 D -kaksiruuviekstruudeli - läpi. Ekstruuderin asetuslämpötila oli $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja kierrosnopeus 200 min^{-1} . Näin saadusta muovikalvon raaka-aineseoksesta valmistettiin levymäinen aihiotekniikalla yksiruuviekstruudellilla Brabender Plasticorder. Valmistetun aihiotekniikan paksuus oli noin $1200\text{ }\mu\text{m}$.

Aihiotta venytettiin kaksiakselisessa venytyslaitteessa Lab Stretcher Karo IV. Käytetty vetosuhde oli sekä MD (machine direction) että TD (transverse direction) -suunnissa 4,8:1 vetonopeudella 15 m/min. Aihion lämpötila oli noin $155\text{ }^{\circ}\text{C}$. Venytyksen tuloksena kalvoon muodostui yllättäen lukematon määrä linssimäisiä suljettuja huokosia ja saatui kalvo, jonka poikkileikkausta on esitetty kuviossa 1. Kalvo oli hyvin joustava ja pehmeä.

Kalvon sisäosissa on periaatteessa kaksifaasirakenne: pääasiassa perusmateriaalista muodostunut matriisi ja kaasua sisältäviä huokosia. Huokosien mitat kalvon pinnan suunnassa ovat noin $10 - 100\text{ }\mu\text{m}$. Huokosissa on POS(S):ia käsittäviä agglomeraatteja, joiden halkaisija on tyypillisesti alle $5\text{ }\mu\text{m}$. EDS -analyysin (Electron Dispersive Spectroscopy) perusteella myös matriisissa on POS(S):ia. Tämä on kuitenkin dispergoitunut niin pieninä hiukkaina, ettei POS(S)-partikkeleita voida nähdä kuvassa 1.

Havaittiin myös, että matriisin moduli nousi lisääaineen lisäämisen seurauksena. Tätä voidaan pitää osoituksena POS(S) -kemikaalin dispergoitumisesta matriisiin.

5 Kalvo varattiin tasavirta-koronakäsittelyllä. Tässä käytettiin aluslevyä, joka oli kytketty maapotentiaaliin ja jonka päälle käsiteltävä kalvo kiinnitettiin. Yksi koronapiikkielektrodi oli sovitettu parin cm:n etäisyydelle näytteestä. Kalvo altistettiin 55 kV tasajännitteelle 2 - 5 s ajaksi. Huomautettakoon, että varaus voidaan tehdä laajalla koronajännitealueella, kalvorakenteesta riippuen esimerkiksi 15 - 60 kV, ja erilaisissa kaasuatmosfääreissä ja -paineissa.

10 Koronakäsittelyn jälkeen varatun kalvon pinnoille valmistettiin johtavat elektrodielementit kylmäsputteroimalla Au-kohde-elektrodia käyttämällä.

Kalvon ominaisuudet

15 Kuviossa 2 on esitetty kuviossa 1 esitetyn muovikalvon sähkömekaanista vakiota d_{33} vanhennusajan funktiona. Vaikka alan ammattimiehelle asia onkin selvä, vahvistettakoon vielä että d_{33} tarkoittaa kalvon sähkömekaanista vakiota mitattuna kalvon paksuussuunnassa. Kuviossa kyseinen kalvo on merkity tunnuksella "Film 1". Reference 1 on tunnetun tekniikan mukainen PP-kalvo, jonka lisääaine on tavanomaista mineraalitäyteainetta. Vanhennuslämpötila oli 60 °C.

20 d_{33} -mittaus tehtiin varausvahvistimen avulla. Kullattu näyte mitattiin kuudesta eri mittauspisteestä, joista ensimmäiset kolme olivat näytteen yläpinnalla ja toiset kolme alapinnalla mutta samoissa kohdissa näytettiä kuin ensimmäiset mittauspisteet. Mittauksessa näytteeseen kohdistetun siniaaltomuotisen dynaamisen voiman taajuus oli 2 Hz ja amplitudi 1,5 N.

25 Kuviosta 2 nähdään, että keksinnön mukainen kalvo säilyttää varaustasona aivan olennaisesti paremmin kuin tavanomainen kalvo. Keksinnön mukaista kalvoa voidaan näin ollen käyttää olennaisesti korkeammissa lämpötiloissa, mikä laajentaa huomattavasti kalvon mahdollisten sovellutuksien määriä.

30 Kuviossa 3 on esitetty kaavamaisesti keksinnön erään toisen ja kolmannen sovellitusmuodon mukaisen muovikalvon sähkömekaaninen vakio d_{33} vanhennusajan funktiona. Kyseiset kalvet on merkity tunnuksella "Film 2" ja "Film 3". Kalvojen perusmateriaali on muodostettu kahdesta komponentista: 35 Topas 6015 ja Topas 8007. Kumpikin kyseisistä materiaaleista kuuluu syklisiin olefinikopolymeereihin (COC). Film 2 on valmistettu seuraavassa esitetyn esi-

merkin 2 mukaisesti ja Film 3 vastaavasti esimerkin 3 mukaisesti. Vertailukalvo, Reference 3, on esimerkin 3 mukainen kalvo, jossa lisääaine ei ole POS(S) - kemikaalia vaan tavanomaista mineraalitäyteainetta.

5 Esimerkki 2

Film 2 valmistettiin seuraavasti:

Topas 6015:een sekoitettiin 15 painoprosenttia lisääinetta Hybrid Plastics MS0830 laskettuna polymeerin painosta. Sekoitus tapahtui Brabender Plasticorder -sekoittimessa, jonka asetuslämpötila oli 260 °C ja pyörimisnopeus oli lisääineen annosteluvaiheessa 70 min^{-1} ja tämän jälkeen 120 min^{-1} .

Esiseos kompaundoitiin ajamalla se kahdesti Berstorff ZE 25 x 48 D -kaksiruuviekstruuderin läpi lisäämällä samalla esiseokseen Topas 8007 -muovimateriaalia niin, että kompaundoinnin tuloksena saadussa kalvon raaka-aineseoksessa oli Topas 6015/Topas 8007 -suhde 80/20 ja lisääineen osuus noin 9 painoprosenttia muovimateriaalin painosta laskettuna.

Ekstruuderin asetuslämpötila oli ruuvin alkupäässä 270 °C ja ruuvin loppupäässä 250 °C ja kierrosnopeus 200 min^{-1} .

Kompaundoinnin tuloksena saatu kalvon raaka-aineseos ekstrudoitiin levymäiseksi aihioksi Brabender Plasticorder -ekstruuderilla. Aihion paksuus oli noin 740 µm.

Aihioita venytettiin kaksiakselisesti venytyslaitteessa Lab Stretcher Karo IV. Vetusuhde oli 3 sekä MD että TD -suunnassa. Aihion lämpötila oli noin 169 °C ja vetonopeus 0,5 m/min.

Venytyksen jälkeen kalvo paisutettiin käyttämällä kaasudif-fuusio-menetelmää. Paisutuksen kyllästysvaihe oli 95 min pituinen, lämpötila 50 °C ja paine 60 bar. Kyllästysvaihetta seurannut laajenemisvaihe normaalipaineessa kesti 0,5 min ja lämpötila oli 140 °C. Kalvon paksuus ennen paisutusta oli noin 88 µm ja paisutuksen jälkeen noin 99 µm.

Esimerkissä 2 valmistetun kalvon rakenne oli samantapainen kuin kuviossa 1 esitytyssä kalvossa.

Kalvo varattiin koronakäsittelyllä ja metalloitiin molemmen puolin esimerkin 1 yhteydessä kuvatulla tavalla. Samoin sähkömekaaninen vakio mitattiin jo aiemmin kuvatulla tavalla.

Kuten kuviosta 3 nähdään, on keksinnön mukaisen kalvon Film 2 sähkömekaaninen vakio d_{33} olennaisesti korkeampi kuin vertailtavana olleessa tavanomaisessa kalvossa.

Esimerkki 3

Film 3 valmistettiin seuraavasti:

- Perusmateriaali on muodostettu Topas 6015 ja Topas 8007 -materiaalien seoksesta mutta nyt niin, että kyseisten komponenttien suhde seoksessa on 90/10 painoprosenttia.

Esiseos valmistettiin samalla tavalla ja samoilla välineillä ja sekotusparametreillä kuin esimerkissä 2 lukuunottamatta sekoitusaikea, joka oli 12 min.

- Esiseos kompaundoitiin ajamalla se kaksi kertaa ekstruuderin läpi, jonka ekstruuderin asetuslämpötila oli ruuvin alkupäässä 270 °C ja loppupäässä 250 °C ja kierrosnopeus 200 min⁻¹. Samalla esiseokseen lisättiin Topas 8007 -materiaalia. Kompaundoinnin tuloksena saadussa kalvon raaka-aineseoksessa oli Topas 6015/Topas 8007 -suhde 90/10 ja lisääaineen osuus 10 painoprosenttia muovimateriaalin painosta laskettuna.

Kompaundoinnissa valmistettiin kalvon raaka-aineseos ekstrudoitiin levymäiseksi aihioksi Brabender Plasticorder -ekstruuderilla. Aihion paksuus oli noin 780 µm.

- Aihioita venytettiin kaksiakselisesti venytyslaitteessa Lab Stretcher Karo IV. Vetonopeutena oli 0,5 m/min ja vetosuhde 3,1:1 sekä MD että TD -suunnissa. Aihion lämpötila oli 164 °C.

- Kaksiakselisesti venytetty kalvo paisutettiin. Kyllästysvaiheen paine oli 40 bar, kyllästysaika 60 min ja kyllästyslämpötila 60 °C. Laajenemisvaiheen lämpötila oli normaalipaineessa 145 °C ja kesto 0,5 min. Kalvon paksuus ennen paisutusta oli noin 78 µm ja paisutuksen jälkeen noin 86 µm.

Kalvo varattiin koronakäsittelyllä ja pinnoitettiin elektrodimateriaalilla esimerkin 1 yhteydessä kuvatulla tavalla. Samoin sähkömekaaninen vakio mitattiin jo aiemmin kuvatulla tavalla.

- Kuten kuvioista 3 käy ilmi, laskee esimerkissä 3 valmistetun kalvon sähkömekaaninen vakio d_{33} erittäin hitaasti verrattuna vastaavaan kalvoon, jossa lisääine ei ole POS(S) -kemikaalia vaan tavanomaista mineraalitäyteainetta.

Esimerkki 4

- Kuviossa 4 on esitetty keksinnön erään neljänneksen sovellutusmuodon mukaisen muovikalvon poikkileikkauskuksen osan SEM -kuva.

Kuviossa 4 esitetty kalvo on valmistettu seuraavasti:

Valmistettiin esiseos sekoittamalla perusmateriaalia Topas 6015, joka on COC -polymeeria, ja POS(S) -lisääinetta Hybrid Plastics MS0825 niin, että lisääineen määrä oli 15 painoprosenttia perusmateriaalin painosta. Sekotust 5 tehtiin Brabender Plasticorder -laitteen sekoitinosalla. Sekoitimen asetuslämpötila oli 250 °C ja kierrosnopeus koko sekoituksen aikana 70 min^{-1} . Sekoitusaika oli 12 min. Sekoituksen aikana sekä perusmateriaali että POS(S) -lisääine sulivat. MS0825 on polymorfinen materiaali, jonka sulamispisteet ovat 55 ° ja 269 °.

Sekoituksen tuloksesta saatu seos kompaundoitiin ajamalla se kaksi kertaa peräkkäin ekstruuderin - Berstorff ZE 25 x 48 D -kaksiruuviekstruудeri - läpi ja lisäämällä samalla seokseen Topas 8007 -perusmateriaalia, joka on COC -polymeeria. Ekstruuderin asetuslämpötila oli 275 °C ruuvin alkupäässä ja 270 °C ruuvin loppupäässä. Ruuvin kierrosnopeus oli 200 min^{-1} .

Kompaundoinnin tuloksena saatii raaka-aineseos, jossa suhde Topas 6015/8007 oli 90/10 ja lisääineen osuus 10 painoprosenttia muovimaterriaalin painosta mitattuna. Tästä raaka-aineseoksesta valmistettiin muovikalvo ekstrudoimalla yksiruuviiekstruuderilla Brabender Plasticorder.

Muovikalvo rouhittiin ja ekstrudoitiin uudestaan levymäiseksi aihioksi, jonka paksuus oli noin 610 µm. Aihiota venytettiin kaksiakselisesti venytyslaitteessa Lab Stretcher Karo IV. Vetusuhteenä oli 3,3 sekä MD (machine direction) että TD (transverse direction) -suunnissa. Vetonopeus oli 1 m/min ja aihion lämpötila noin 162 °C. Kalvoon muodostui erittäin hieno huokosrakenne.

Venytyksen jälkeen kalvo paisutettiin kaasudiffuusiomenetelmällä.
25 Paisutuksen kyllästysvaihe kesti 51 min ja sen lämpötila oli 60 °C ja paine 20 bar. Kyllästysvaihetta seurannut laajenemisvaihe normaalipaineessa kesti 0,5 min lämpötilan ollessa 150 °C. Kalvon paksuus ennen paisutusta oli noin 59 µm ja paisutuksen jälkeen noin 102 µm.

Paisutuksen tuloksena saatii kalvo, jonka poikkileikkausta on esitetty kuviossa 4. Havaitaan, että kalvossa on erittäin huokoinen rakenne. Koska POS(S) suli kompaundoinnissa, huokosten ydintäjinä on saattanut toimia sulasta kiteytyneet POS(S) -agglomeraatit, joiden kokoluokka on kymmeniä nanometrejä.

Vielä on kuitenkin selvittämättä mekanismi, jolla POS(S) toimii huokostien synnyttävänä kavitointiaineena. Eräs mahdollisuus on, että noin 1 - 2 µm kokoluokkaa olevat POS(S)-agglomeraatit toimivat huokosten ydintäjinä. Tätä

- pienemmät, läpimaltaan ehkä joitakin kymmeniä nanometrejä olevat lienneet POS(S) -agglomeraatit tai yksittäiset POS(S) -molekyylit lisäävät matriisin stabiliutta. Eräs toinen mahdollisuus on, että mainitut lienneet agglomeraatit tai yksittäiset molekyylit ydintävät huokoset. Tällöin SEM -kuvissa huokosissa nä-
 5 kyvät suuremmat POS(S) -agglomeraatit olisivat huokosten syntymisen kannalta vailla olennaista merkitystä. Samoin on selvittämättä miksi keksinnön mukaisen huokoisien kalvon sähkömekaaniset ominaisuudet ovat lämpöstabilleja. Syy saattaa olla kalvon erittäin huokoinen rakenne. Mutta, kuten sanottu, mekanismit eivät ole vielä selvillä.

10

Esimerkki 5

- Valmistettiin seos sekoittamalla perusmateriaalia Topas 6015, joka on COC -polymeeria, ja POS(S) -lisääinetta Hybrid Plastics MS0830 niin, että lisääineen määrä oli 10 painoprosenttia perusmateriaalin painosta. Sekoitus
 15 kuten myös aihion valmistaminen, aihion venyttäminen ja paisutus suoritettiin jo edellä esitettyjen periaatteiden mukaisesti.

Seoksesta saatii valmistettua huokoinen kalvo.

- Piirustukset ja niihin liittyvä selitys on tarkoitettu vain havainnollis-
 20 tamaan keksinnön ajatusta. Yksityiskohdiltaan keksintö voi vaihdella patentti-vaatimusten puitteissa. Niinpä kalvon paksuus riippuu sovelluksesta: sähkömekaanisissa ja/tai elektreettisovelluksissa kalvon maksimipaksuuden määrää kalvon varauksessa käytettävät välineet. Tyypillisesti sähkömekaanisen kalvon paksuus on alle 200 µm, edullisesti 5 - 150 µm, vieläkin edullisemmin 20 - 120
 25 µm, erittäin edullisesti 30 - 70 µm. Sähkömekaanisissa ja/tai elektreettisovelluksissa kalvon paksuuden käytännöllinen yläraja on 2 - 3 mm, minkä sanelee kalvon varaumisessa käytettävä sähkövarausmenetelmä. Muissa kuin sähkömekaanisissa sovelluksissa kalvon paksuus voi olla olennaisesti suurempi. Kyseissä sovelluksissa kalvon paksuuden ylärajan sanelee kalvon valmistus-
 30 laitteistojen mitoitus ja kapasiteetti. Keksinnön mukaisia kalvoja voidaan luon- nollisesti liittää toisiinsa päälekkäin, jolloin päästään suurempiin tuotepak- suksiin. Liittäminen voidaan toteuttaa esimerkiksi liimaamalla tai muulla vas- taavalla sinänsä tunnetulla tavalla.

- Keksinnön mukaisesti voidaan yhtäältä valmistaa sähkömekaanisia
 35 kalvon sovellutusmuotoja, joissa sähkömekaaninen energian muutos perustuu kalvon paksuuden muutokseen sähkökentässä, tai toisaalta sellaisia sähkö-

mekaanisia kalvon sovellusmuotoja, joissa sähkömekaaninen energian muutos perustuu kalvon sijainnin vaihteluun sähkökentässä. Nämä ovat alan ammattimiehelle sinänsä tunnettuja periaatteita, joten niitä ei esitellä tässä yhteydessä sen tarkemmin.

- 5 Kalvon yhdelle tai molemmille pinnoille sovitettavat johtimet tai elektrodit voidaan valmistaa esimerkiksi tyhjöhöyristämällä, sputteroimalla, painamalla, laminoimalla tai muulla vastaavalla sinänsä tunnetulla menetelmällä.

- 10 POS(S) voi sisältää yhden tai useamman reaktiivisen ryhmän, joka sitoutuu polymeeriketjuun, joko suoraan ketjun polymeerirunkoon tai polymeerirungon sivuryhmäksi.

- 15 POS(S) voidaan sekoittaa perusmateriaaliin kantoaineen mukana. Kantoaine voi olla esimerkiksi täyteainetta, kuten silikaa, jonka partikkelienviittaan POS(S) on sitoutunut. Sitoutuminen kantoaineeseen voidaan toteuttaa esimerkiksi POS(S) -kemikaalin sopivan reaktiivisen ryhmän kautta.

POS(S) -kemikaalin määrä laskettuna perusmateriaalin painosta voi olla 0,1 - 50 painoprosenttia, edullisesti 10 - 20 painoprosenttia.

Aihio voidaan valmistaa paitsi ekstrudoimalla niin myös ruiskuvalamalla tai muulla muottimenetelmällä sekä liuostilasta.

- 20 Kaksiakselisessa vedossa käytettävä vetosuhde on edullisesti noin 2:1 - 8:1 riippuen vedettävästä aihiosta ja erityisesti vedettävästä materiaalista. Vetusuhde voi olla myös erisuuri MD ja TD -suunnissa.

Sähkömekaaninen kalvo voidaan varata millä tahansa menetelmällä, joka tuottaa kalvon yli riittävän voimakkaan sähkökentän.

- 25 Kuten jo esimerkeissä on esitetty, kalvo voidaan haluttaessa paisuttaa. Paisutuspaine on edullisesti 20 - 60 bar.

L 2

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä huokaisen muovikalvon valmistamiseksi, jossa menetelmässä:

- valmistetaan raaka-aineseoksesta, joka käsittää polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja lisääinetta, venytettävässä oleva aihiot,
- 5 venytetään aihiota niin että muodostuu kalvo, joka käsittää huokosia, tunnettua siitä, että lisääine käsittää POS(S) -kemikaalia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettua siitä, että venytetään aihiota kaksiakselisesti.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettua siitä, että venytetään aihiota vetosuhdealueella 2:1 - 8:1.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettua siitä, että POS(S) on huoneenlämpötilassa kiinteässä olomuodossa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettua siitä, että sekoitetaan POS(S) perusmateriaaliin kyseisen POS(S):n sulamislämpötilaa alemmassa lämpötilassa.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettua siitä, että sekoitetaan POS(S) perusmateriaaliin kyseisen POS(S):n sulamislämpötilaa korkeammassa lämpötilassa.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettua siitä, että POS(S) on huoneenlämpötilassa nestemäisessä olomuodossa.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettua siitä, että POS(S) käsittää yhtä tai useampaa seuraavista kemikaaleista: dodeka-fenyli-POSS $C_{17}H_{60}O_{18}Si_{12}$, iso-oktyyli-POSS $[Me_3CCH_2CH(Me)CH_2]_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12 , okta-sykloheksyyli-POSS $C_{48}H_{88}O_{12}Si_8$, okta-syklopentyyli-POSS $C_{40}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-isobutyyli-POSS $C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-metyyli-POSS $C_8H_{24}O_{12}Si_8$, okta-fenyyli-POSS $C_{48}H_{40}O_{12}Si_8$, okta-TMA-POSS $C_{32}H_{96}O_{20}Si_8 \sim 60 H_2O$, dodeka-trifluoropropyyli-POSS $C_{36}H_{48}F_{36}O_{18}Si_{12}$, okta-trimetylisiloksi-POSS $C_{24}H_{72}O_{20}Si_{16}$, fenetyyli-POSS $(PhCH_2CH_2)_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12 , fenetyyli-isobutyyli-POSS $C_{36}H_{72}O_{12}Si_8$.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että perusmateriaali käsittää yhtä tai useampaa seuraavista polymeeristä: polypropeenit, sykliset olefinikopolymeerit, sykliset olefinipolymeerit, polymetyylipenteeni, polyeteenitereftalaatti, polybuteenitereftalaatti, polyyleeninaftalaatti, polyeetteri-imidi.
10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että huokaisen muovikalvon paksuus on 5 - 200 µm.
11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että POS(S) määrä on 0,1 - 50 paino-% laskettuna perusmateriaalin painosta.
12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että paisutetaan kalvon sisältämiä huokosia kaasulla.
13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että varataan huokoinen kalvo kohdistamalla sen yli sähkökenttää.
14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valmistetaan huokaisen kalvon ainakin yhdelle puolelle sähköä johtava elementti.
15. Huokoinen muovikalvo, joka on valmistettu polymeeriä sisältävä perusmateriaalia ja tähän sekoitettua lisääinetta käsittävästä raaka-aineseoksesta, ja jonka muovikalvon rakenteeseen on järjestetty lukuisia huokosia, tunnettu siitä, että lisääine käsittää POS(S) -kemikaalia.
16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että huokoset on valmistettu venyttämällä raaka-aineseoksesta valmistettua aihiota.
17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että huokoset on valmistettu venyttämällä aihiota kaksiakselisesti.
18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että venyttämisen vetosuhde on vetosuhdealueella 2:1 - 8:1.
19. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 18 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että huokoset ovat suljettuja huokosia.
20. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 18 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että POS(S) käsittää yhtä tai useampaa seuraavista kemikaaleista: dodeka-fenyli-POSS $C_{17}H_{60}O_{18}Si_{12}$, iso-oktyyli-POSS $[Me_3CCH_2CH(Me)CH_2]_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12 , okta-sykloheksyyli-POSS $C_{48}H_{88}O_{12}Si_8$, oktasyklopentyyli-POSS $C_{40}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-isobutyyli-POSS

$C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-metyyli-POSS $C_8H_{24}O_{12}Si_8$, okta-fenyyli-POSS
 $C_{48}H_{40}O_{12}Si_8$, okta-TMA-POSS $C_{32}H_{96}O_{20}Si_8 \sim 60$ H_2O , dodeka-
 trifluoropropyyli-POSS $C_{36}H_{48}F_{36}O_{18}Si_{12}$, okta-trimetylilisiloksi-POSS
 $C_{24}H_{72}O_{20}Si_{16}$, fenetyyli-POSS $(PhCH_2CH_2)_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12 , fenetyy-
 li-isobutyyli-POSS $C_{36}H_{72}O_{12}Si_8$.

21. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 20 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että perusmateriaali käsittää yhtä tai useampaa seuraavista polymeeristä: polypropeenit, sykliset olefinikopolymeerit, sykliset olefinipolymerit, polymetyylipenteeni, polyeteenitereftalaatti, polybuteenitereftalaatti, polyetyleeninaftalaatti, polyeetteri-imidi.
 10

22. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 21 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että sen ainakin toinen pinta on päällystetty ainakin osittain sähköä johtavalla pinnoitteella.

23. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 23 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että muovikalvo on sähköisesti varattu.
 15

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että se on sähkömekaaninen kalvo ja/tai elektreettikalvo.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että sähkömekaaninen energian muutos on sovitettu tapahtuvaksi kalvon paksuusmuutoksen kautta.
 20

26. Patenttivaatimuksen 24 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että sähkömekaaninen energian muutos perustuu kalvon sijainnin vaiheiluun sähkökentässä.

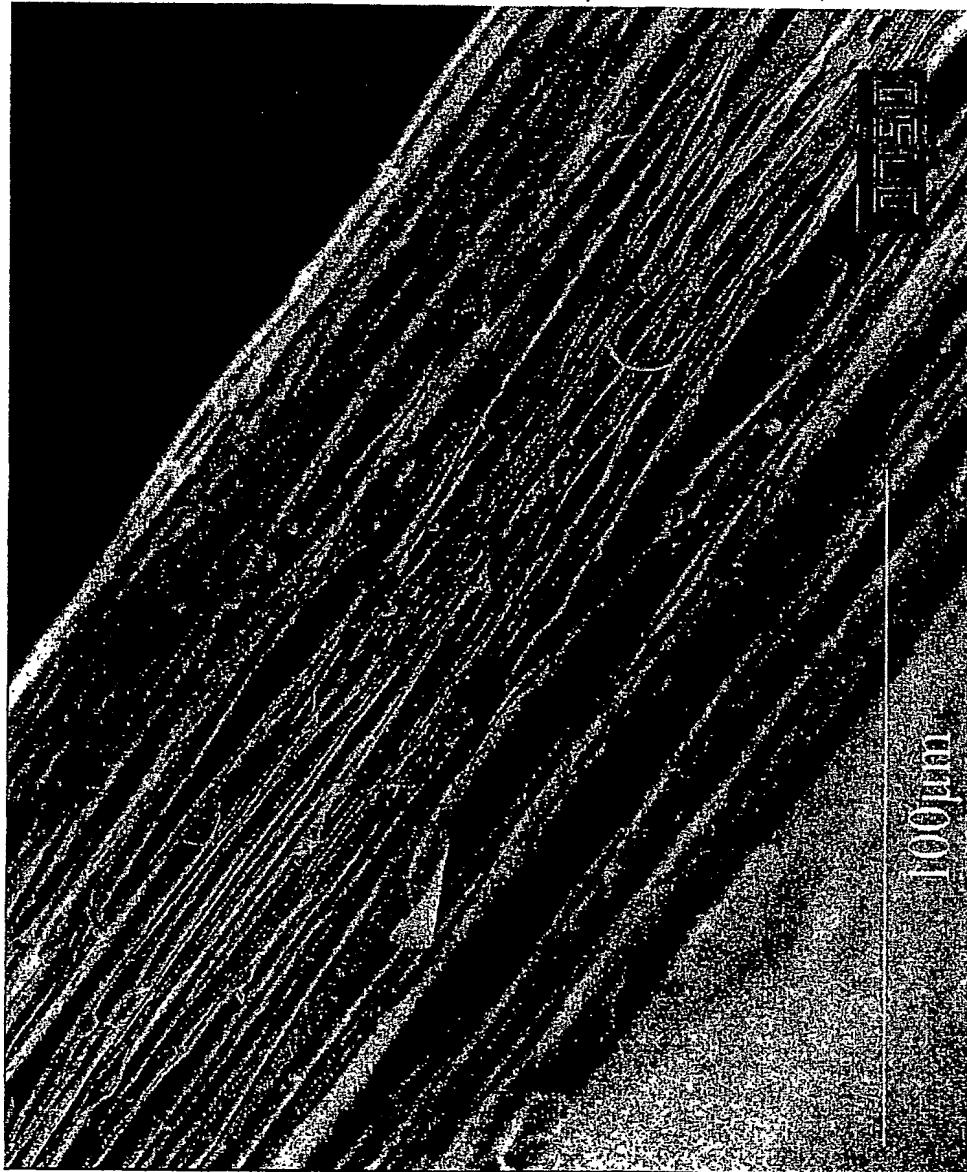
(57) Tiivistelmä

Menetelmä huokaisen muovikalvon valmistamiseksi ja huokoinen muovikalvo. Muovikalvo valmistetaan raaka-aineseoksesta, joka käsittää polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja lisääinetta. Huokoset muodostetaan kalvoon kalvoaihiota venyttämällä. Lisääine käsittää POS(S) -ke-mikaalia.

(Kuvio 1)

BEST AVAILABLE COPY

Fig. I



I/4

2/4

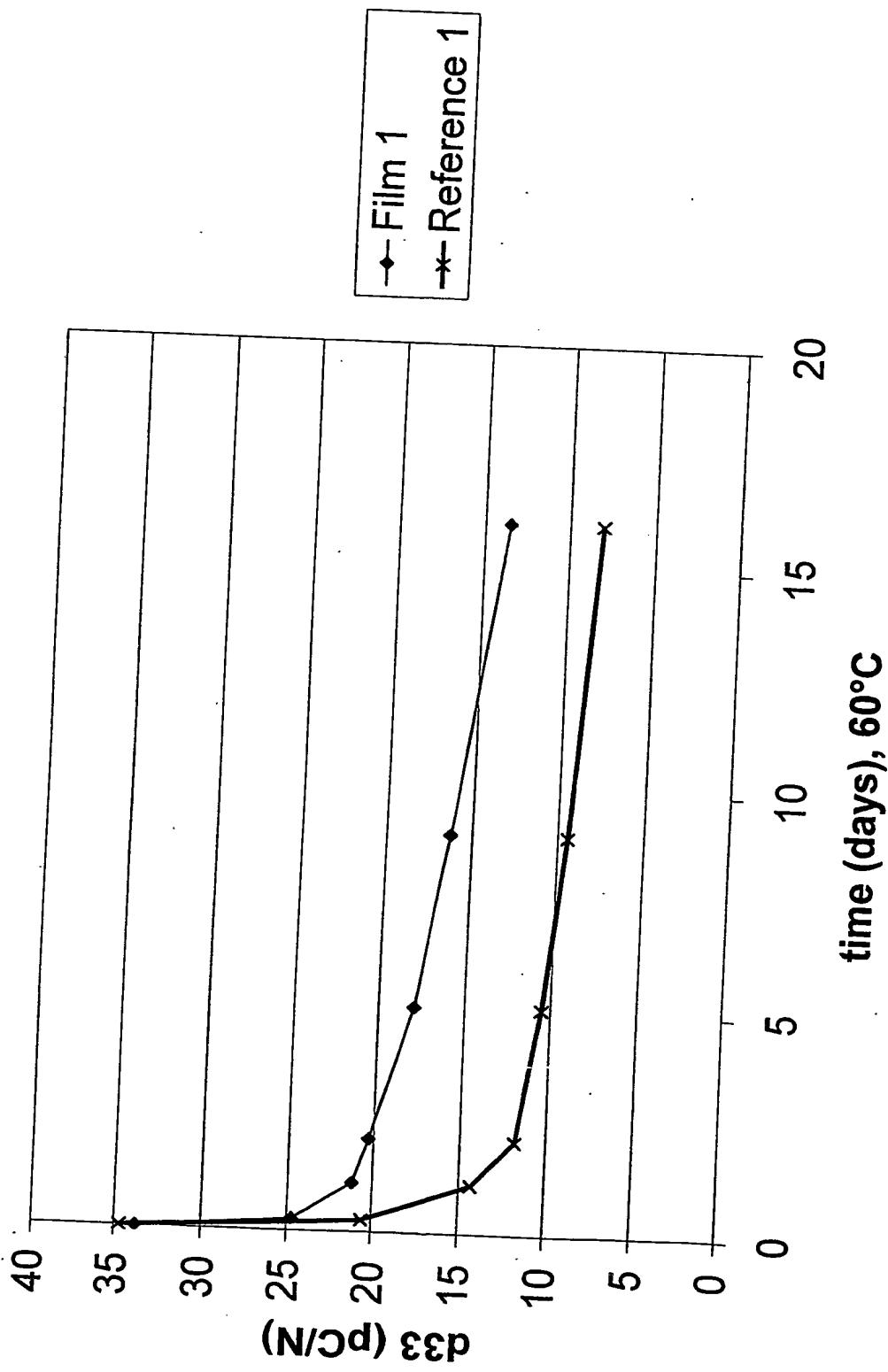
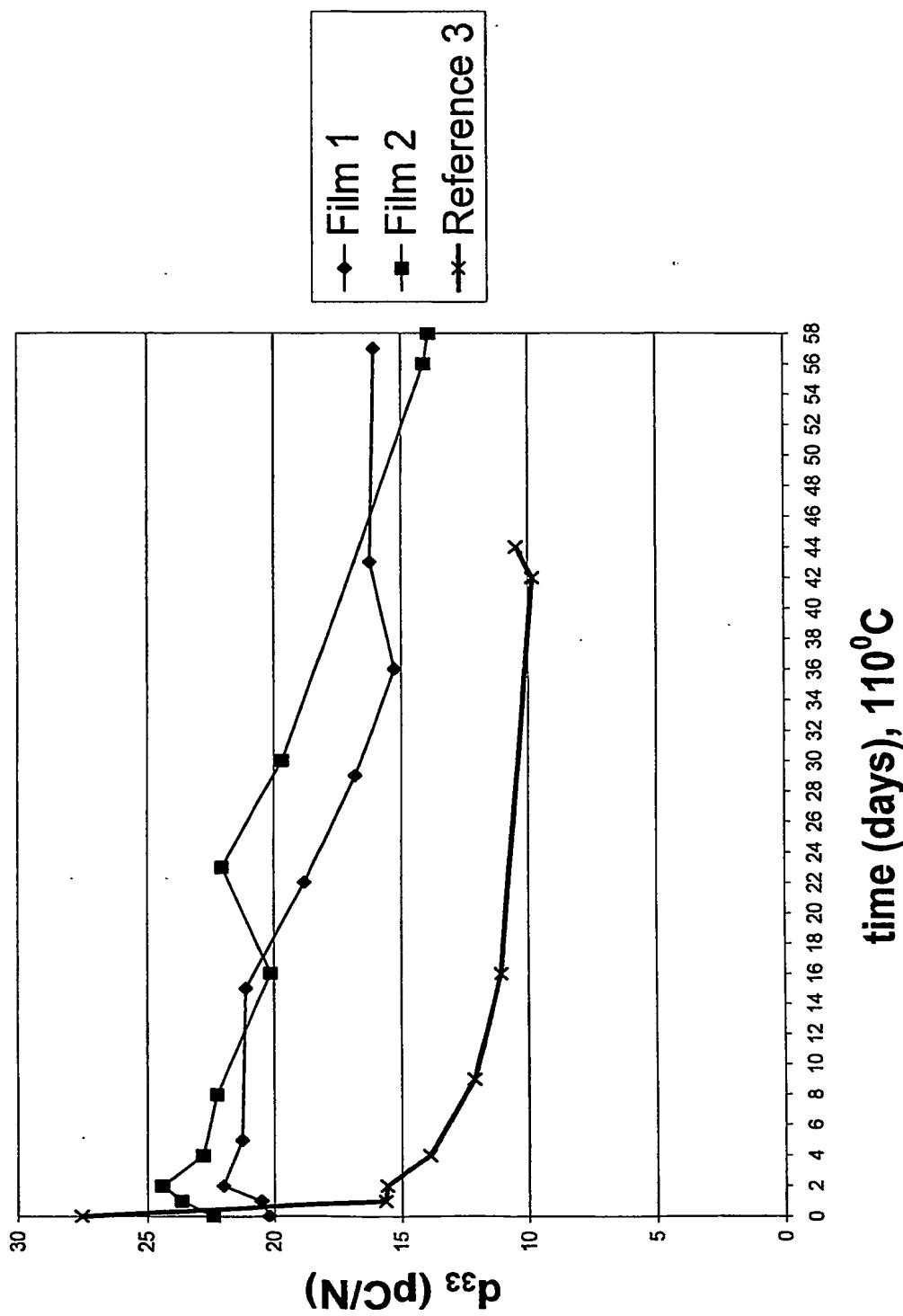


Fig. 2

3/4



time (days), 110°C

Fig. 3

64

4

4/4

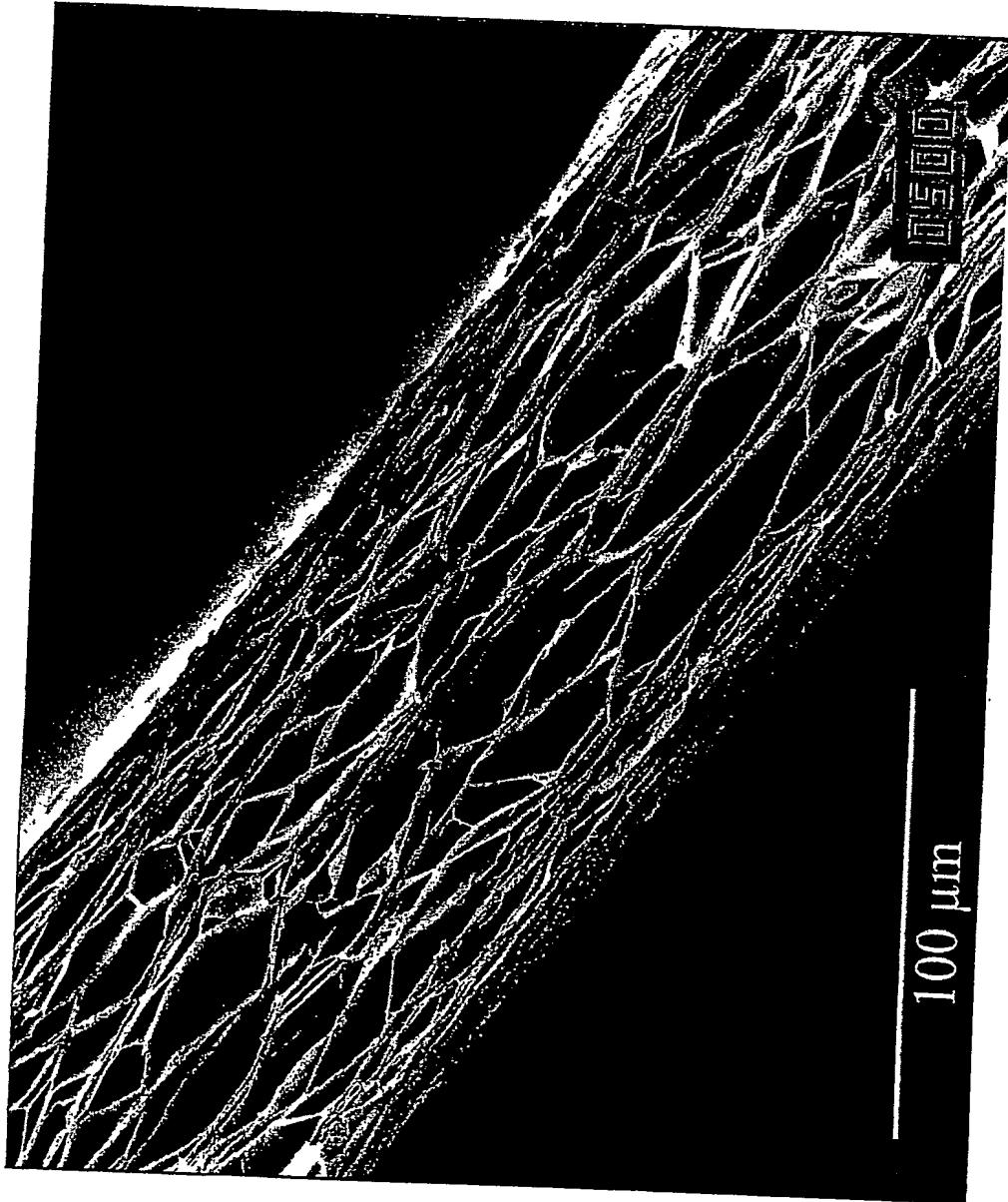


Fig. 4

BEST AVAILABLE COPY

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI04/000652

International filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI
Number: 20031607
Filing date: 06 November 2003 (06.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 28 December 2004 (28.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse